

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



4

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C08K 13/02, C08L 67/02 // (C08K 13/02, 3:00, 5:15)</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/24201</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Oktober 1994 (27.10.94)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/01039</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. April 1994 (02.04.94)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 11 748.1      8. April 1993 (08.04.93)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH [DE/DE]; Du Pont-Strasse 1, D-61343 Bad Homburg (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PFAENDNER, Rudolf [DE/DE]; Sackgasse 3, D-64668 Rimbach (DE). BREIT-ENFELLNER, Franz [AT/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 56, D-64625 Bensheim 1 (DE). HOFFMANN, Kurt [DE/DE]; Heidenbergstrasse 15, D-64686 Lautertal 2 (DE). HETTRICH, Gernot [DE/CH]; 28, avenue Wendt, CH-1203 Genève (CH).</p> </td> <td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/01039</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. April 1994 (02.04.94)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 11 748.1      8. April 1993 (08.04.93)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH [DE/DE]; Du Pont-Strasse 1, D-61343 Bad Homburg (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PFAENDNER, Rudolf [DE/DE]; Sackgasse 3, D-64668 Rimbach (DE). BREIT-ENFELLNER, Franz [AT/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 56, D-64625 Bensheim 1 (DE). HOFFMANN, Kurt [DE/DE]; Heidenbergstrasse 15, D-64686 Lautertal 2 (DE). HETTRICH, Gernot [DE/CH]; 28, avenue Wendt, CH-1203 Genève (CH).</p>	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/01039</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 2. April 1994 (02.04.94)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 11 748.1      8. April 1993 (08.04.93)      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH [DE/DE]; Du Pont-Strasse 1, D-61343 Bad Homburg (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PFAENDNER, Rudolf [DE/DE]; Sackgasse 3, D-64668 Rimbach (DE). BREIT-ENFELLNER, Franz [AT/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 56, D-64625 Bensheim 1 (DE). HOFFMANN, Kurt [DE/DE]; Heidenbergstrasse 15, D-64686 Lautertal 2 (DE). HETTRICH, Gernot [DE/CH]; 28, avenue Wendt, CH-1203 Genève (CH).</p>	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p><b>(54) Title: POLYESTER COMPOSITION</b></p> <p><b>(54) Bezeichnung: POLYESTERZUSAMMENSETZUNG</b></p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>Described are polyester compositions containing (A) at least one copolyester, (B) at least one epoxy compound and (C) at least one calcium compound, above all calcium oxide or calcium silicate. Such compositions exhibit an improved resistance to hydrolysis.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Polyesterzusammensetzungen, die A) mindestens einen Copolyester, B) mindestens eine Epoxidverbindung und C) mindestens eine Calciumverbindung, vor allem Calciumoxid oder Calciumsilikat, enthalten, weisen eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit auf.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

### Polyesterzusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine neue Polyesterzusammensetzung mit hoher Hydrolysebeständigkeit, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen.

Es ist bekannt, dass Copolyester, die mit aliphatischen Dicarbonsäuren modifiziert sind, gegenüber Hydrolyse empfindlich sind, indem eine Kettenspaltung und demzufolge eine Molekulargewichtserniedrigung eintreten kann. Dies hat im allgemeinen eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften dieser Copolyester zur Folge. Der Grad der Kettenspaltung hängt dabei vor allem von der Kettenlänge der aliphatischen Dicarbonsäure, der Säureendgruppen-Konzentration und der Höhe des ursprünglich vorhandenen Molekulargewichts ab (M. Dröscher und G. Horlbeck, Angew. Makromol. Chem. 128 (1984), S. 203-214 (Nr. 2040).

Da für bestimmte Einsatzbereiche Copolyester mit hoher Hydrolysebeständigkeit erforderlich sind, hat es in der Fachwelt nicht an Versuchen gefehlt, diesen Nachteil zu beheben.

So wurde z.B. in verschiedenen Patentanmeldungen vorgeschlagen, einen derart modifizierten Copolyester mono- oder di-funktionelle Epoxide zuzusetzen (JP-A-1174557; JP-A-1040355 und EP-A-249715). Aber auch diese Zusätze alleine genügen nicht, um die Hydrolysebeständigkeit wesentlich zu verbessern.

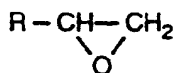
In der DE-A-1694208 werden ferner thermoplastische Formmassen offenbart, die aus

a) linearen gesättigten Polyestern erhalten aus aromatischen Dicarbonsäuren und gegebenenfalls kleinen Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren mit gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen,

b) inerten anorganischen Feststoffen, wie z.B. Metalloxide, Erdalkalisalze wie Erdalkalicarbonat, besonders Calcium-Magnesiumcarbonat, und Glaspulver,

- 2 -

c) Epoxiden der allgemeinen Formel



worin R eine gegebenenfalls Äthergruppen enthaltende Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe mit vorzugsweise 2-8 C-Atomen in den Alkylgruppen bedeutet, die wenigstens eine Epoxygruppe enthält, und gegebenenfalls

d) einem Paraffin oder einem Kohlenwasserstoffwachs, bestehen.

Die in der beschriebenen Weise zusammengesetzten Formmassen zeigen eine beträchtliche Erhöhung der Kristallinität und Dichte und damit eine Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften von Spritzgusskörpern aus gesättigten Polyestern, wobei überraschenderweise durch den Zusatz der Epoxidverbindungen die Dichte und die Kugeldruckhärte der Spritzgussartikel in einem Masse erhöht wird, wie es mit den bisher üblichen Verfahren nicht möglich war. Hinweise in dieser DE-A 1694208 zur Hydrolysebeständigkeit sind keine gegeben.

Eine hauptsächliche Aufgabe der Erfindung war es daher, modifizierte Copolyester zur Verfügung zu stellen, die gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte und wirtschaftlich akzeptable Hydrolysebeständigkeit aufweisen d.h. das Molekulargewicht weitgehend beibehalten bzw. nur gering verkleinern, und deren anderen mechanischen Eigenschaftswerte sich nicht nachteilig ändern, so dass ein technischer Einsatz der aus der Formmasse hergestellten Artikel gewährleistet bleibt.

Die Lösung dieser Aufgabe liegt in einer neuen Polyesterzusammensetzung, welche neben dem modifizierten Copolyester und der Epoxidverbindung erfindungsgemäss spezifisch eine Calciumverbindung enthält.

Die Erfindung betrifft daher im breitesten Sinn eine neue Polyesterzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie A) mindestens einen Copolyester, B) mindestens eine Epoxidverbindung und C) mindestens eine Calciumverbindung enthält.

Beim Copolyester A) handelt es sich vor allem um lineare Polyalkylenterephthalate oder auch um Polycycloalkylenterephthalate, wie Polycyclohexan-1,4-di-methylolterephthalat,

- 3 -

welche mit einer Dicarbonsäure modifiziert sind. Es können aber auch Gemische der oben genannten Copolyester A) verwendet werden.

Als Polyalkylenterphthalat kommt vor allem Polyethylenterphthalat (PET), Poly-1,3-propylenterphthalat, und Poly-1,4-butylenterphthalat (PBT) in Frage.

Diese Polyalkylenterphthalate sind schon seit langem bekannte thermoplastische Polyester (vgl. zum Beispiel DE-OS 2 042 447), die nach bekannten Verfahren durch Umesterung und Polykondensation von Terephthalsäure oder deren polyesterbildenden Derivaten und Ethylenglykol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt werden. Besonders bevorzugtes Polyalkylenterphthalat ist Poly-1,4-butylenterphthalat.

Bei den Dicarbonsäuren handelt es sich sowohl um aliphatische als auch um cycloaliphatische Dicarbonsäuren. Diese Dicarbonsäuren können durch die allgemeine Formel I



veranschaulicht werden, worin  $\text{R}_1$  eine zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 34, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Geeignete Dicarbonsäuren der Formel I sind zum Beispiel: Pentylmalonsäure, Octadecylmalonsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Octadecylbernsteinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Suberonsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Dodecandicarbonsäure, Sebazinsäure, Pentadecandicarbonsäure, Octadecandicarbonsäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure (cis/trans-Gemisch) und Dimersäuren. Dimersäuren sind Dimerisierungsprodukte von ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Ölsäuren.

Besonders bevorzugte Dicarbonsäuren der Formel I sind Adipinsäure und Sebazinsäure.

Die aliphatischen und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind zu einem Anteil von etwa 1-30 Mol-%, vor allem 5-20 Mol-% im Copolyester vorhanden, besonders 5-20 Mol-% Adipinsäure oder Sebazinsäure. Sowohl die Polyalkylen- und Polycycloalkylenterphthalate und die aliphatischen und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind bekannt und können nach bekannter Art und Weise erhalten werden.

Die Herstellung der Copolyester erfolgt prinzipiell nach der Technologie der Umeste-

- 4 -

rungspolykondensation.

In der ersten Stufe wird z.B. Dimethylterephthalat und eine weitere Dicarbonsäure mit einem 1,5-fachen Überschuss Butandiol-1,4 in Gegenwart von Tetraisopropyltitanat im  $N_2$ -Strom bei 160-200°C unter Methanolabspaltung (gegebenenfalls auch Wasserabspaltung) gleichzeitig um- und verestert.

In der zweiten Stufe wird das Vorkondensat bei einer Temperatur von 250°C und bei vermindertem Druck (< 1 mbar) unter Abdestillieren des überschüssigen Diols polykondensiert.

Die Epoxidverbindung B) ist vorzugsweise monofunktionell und kann durch die allgemeine Formel II

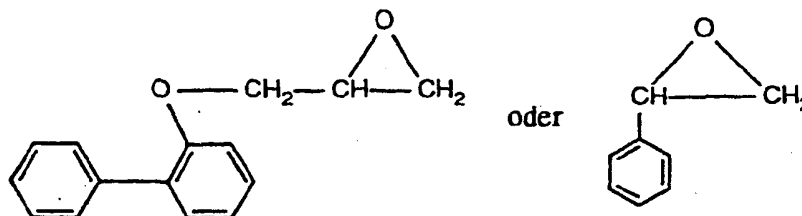


veranschaulicht werden, worin  $R_2$  eine gegebenenfalls ein oder mehrere O-, S- und/oder N-Atome enthaltende unsubstituierte oder substituierte  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl-,  $C_5$ - $C_8$  Cycloalkyl- oder Arylgruppe bedeutet. Als Substituenten kommen z.B. in Frage Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-, sec. und tert. Butoxy und Aryl, wie Phenyl, Biphenyl oder Naphtyl, wobei die aromatischen Ringe gegebenenfalls mit Halogen, Alkyl und/oder Alkoxy substituiert sein können.

Bevorzugte Epoxidverbindungen B) sind dabei solche, die bei der Verarbeitungstemperatur nicht flüchtig sind und worin  $R_2$  in der Formel II eine Arylgruppe, vor allem eine Phenyl-, Biphenyl- oder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylgruppe darstellt, welche Arylgruppen unsubstituiert sein können oder durch ein oder mehrere  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl- und/oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppen substituiert sein können. Es können auch Gemische der oben angegebenen Epoxidverbindungen B) verwendet werden.

Als Epoxide können z.B. verwendet werden:

- 5 -



Die Epoxidverbindung B) ist zu einem Anteil von 0,01-5,0 Gew%, vor allem 0,05-2,0 Gew% und insbesondere 0,1-1,5 Gew% bezogen auf den Copolyester A), vorhanden. Besonders bevorzugt ist 2-Biphenylglycidylether.

Bei der Calciumverbindung C), die erfindungsgemäss der Polyesterzusammensetzung zugegeben wird, handelt es sich um wasserfreie oder wasserhaltige Verbindungen, mit in der Regel einer Korngrösse unter 100  $\mu$ . Die wasserarmen oder wasserfreien Verbindungen sind dabei bevorzugt. Besonders wirksame Verbindungen sind Calciumoxid (CaO), Calciumsilikat (CaSiO<sub>3</sub>) und Calciumsilikathydrat (6Ca·6SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O).

Es können aber auch Gemische der Calciumverbindungen untereinander eingesetzt werden, z.B. ein Gemisch aus 50 % CaO und 50 % CaSiO<sub>3</sub>. Desweiteren können den Calciumverbindungen noch andere Metalloxide, z.B. Zinkoxid oder Magnesiumoxid, in Mengen bis zu 49 % zugesetzt werden. Die Calciumverbindung C) ist vorteilhaft in einer Menge von 0,01-5,0 Gew%, vor allem 0,05-2,0 Gew% und insbesondere 0,1-1,5 Gew%, bezogen auf den Copolyester A), in der Polyesterzusammensetzung vorhanden.

Ausser den Komponenten A), B) und C) kann die erfindungsgemässe Polyesterzusammensetzung noch weitere übliche, inerte Zusätze enthalten, wie z.B. anorganische oder organische Pigmente, optische Aufheller, Matierungsmittel, kristallisationsfördernde Mittel, Entformungshilfsmittel oder Antioxidantien, flammhemmende Mittel (das sind vor allem halogenhaltige organische Verbindungen, die allein oder zusammen mit Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems, besonders Antimontrioxid, verwendet werden können. Beispiele sind Tetrafluor- oder Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrachlorbiphenylsulphoxid und Polytribromstyrol.

Besonders vorteilhaft ist der Zusatz von Verstärkerfüllstoffen, wie Metallpulver, Kaolin, Metallwiskern und insbesondere Glasfasern, die im allgemeinen in Mengen von 5 bis 60, bevorzugt 10 bis 40 Gew%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemässe Polyesterzusammensetzung stellt eine weisse Formmasse dar. Es ist dabei überraschend, dass die Hydrolysebeständigkeit durch den spezifischen Zusatz der Calciumverbindung C) zu der Mischung des Copolyesters A) und der Epoxidverbindung B) in synergistischer Weise wesentlich erhöht wird; dies war für den Fachmann nicht vorhersehbar.

Eine besonders interessante Polyesterzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie

- A) als Copolyester ein mit 5-20 Mol-% Adipinsäure oder Sebazinsäure modifiziertes Polybutylenterephthalat,
- B) als Epoxidverbindung, 0,5-1,5 Gew% 2-Biphenylglycidylether, bezogen auf den Copolyester A), und
- C) als Calciumverbindung, 0,5-1,5 Gew% Calciumoxid oder Calciumsilikathydrat, bezogen auf den Copolyester A), enthält.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Polyesterzusammensetzung erfolgt nach bekannter Art und Weise z.B. durch Mischen unter Rührung der Komponenten A), B), C) und gegebenenfalls der weiteren Zusätze bei einer Temperatur von 250°C-300°C, und anschliessendes Granulieren der erhaltenen Polyesterzusammensetzung.

Die bevorzugte und vorallem technisch wirtschaftlichste Herstellung erfolgt jedoch durch ein Extrusionsverfahren, das beispielsweise darin besteht, dass zunächst auf den vorgegebenen modifizierten Copolyester A) sowohl die Epoxidverbindung B) als auch die Calciumverbindung C) aufgetrommelt werden oder mit der Esterkomponente gemischt werden. Anschliessend wird bei einer Temperatur von etwa 250°C beispielsweise auf einen Zweischncken-Extruder extrudiert und im Wasserbad anschliessend stranggranuliert.

Schliesslich besteht eine weitere Möglichkeit der Herstellung darin, dass man gegen das Ende der Polymersynthese des Copolyesters A), also noch vor dem Ende der Reaktion, dem Reaktionsmedium die Epoxidverbindung B) und die Calciumverbindung C) zusetzt.

Verwendung findet die erfindungsgemässe Polyesterzusammensetzung vorallem zur Herstellung von hochwertigen Fertigteilen aller Art sowie Flaschen, die sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Sie eignen sich besonders als sogenannte "Engineering Plastics", also zur Herstellung von Formteilen, die hohen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden können. Formkörper verschiedener Art lassen sich nach den gebräuch-



- 7 -

lichen Formgebungsverfahren, wie Giessen, besonders Spritzgiessen oder Extrusion, herstellen. Beispiele für jene Formkörper sind Treibstoff- oder Druckluftleitungen, Leitungsummantelungen, technische Apparateile, Profile oder Elektroisolierungen. Auch die Verwendung als Sinterpulver für Oberflächenbeschichtungen ist möglich, sowie die Herstellung von Filmen, Folien und Fasern.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren.

Die Hydrolysestabilität wurde wie folgt bestimmt:

Gemahlene Polyestermischung wurde in einem geschlossenen Gefäss für 168 Stunden in Wasser auf 90°C erhitzt. Der Hydrolyseabbau wurde durch die Abnahme der Grenzviskosität  $[\eta]$  bestimmt, wobei die prozentuale Abnahme in bezug auf den Ausgangswert bestimmt wurde. Diese Methode erlaubt relative Aussagen über Proben vergleichbarer Ausgangsviskositäten. Die Hydrolysetestergebnisse sind in den Tab. I bis III zusammengefasst.

Die Grenzviskosität  $[\eta]$  wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Phenol/o-Dichlorbenzol, 1:1 bei 30°C mit einer 1 %-igen Lösung nach bekannter Art und Weise bestimmt.

#### Herstellung der Copolyester

##### (PBT mit 13 Mol-% Adipinsäure)

Terephthalsäuredimethylester (2534 g) und Adipinsäure (285 g, 13 Mol-%) werden mit 2027 g 1,4-Butandiol unter Zusatz von Tetraisopropyltitanat als Katalysator (75 ppm Ti) unter Abspaltung von MeOH umgeestert. Nach 4 h bei 190°C wird die Temperatur des Reaktors auf 235°C erhöht, und anschliessend nach Anlegen von Vakuum wird die Polykondensationsreaktion durchgeführt. Nach 4:15 h bei 235°C/Vakuum ist die Polykondensation beendet. Die Schmelze wird aus dem Reaktor in Strangform ausgetragen und, nach Abkühlen des Strangs in einem Wasserbad, granuliert. Der Copolyester weist eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,94 dl/g auf.

Beispiel 1-3: 20 g eines handelsüblichen PBT-Copolyesters mit einem molaren Adipinsäureanteil von 13 Mol-% wird unter Stickstoff in einem Glasgefäss (Volumen 200 ml), ausgerüstet mit Thermometer und Rührwerk zusammen mit den in Tabelle I angegebenen

- 8 -

Zusätzen (Epoxid und Metallsalz) 30 Minuten bei 260°C gerührt.

Die erhaltene Polyesterzusammensetzung wird zerkleinert, die Grenzviskosität bestimmt und 168 h bei 90°C in Wasser gelagert. Anschliessend wird die Polyesterzusammensetzung vom Wasser abgetrennt und getrocknet. Sodann wird abermals die Grenzviskosität bestimmt. Die erhaltene Polyesterzusammensetzung weist die in Tabelle I genannten Viskositäts- und Hydrolysenwerte auf. Die Rest-Viskosität gibt dabei die prozentuale Stabilität der Polyesterzusammensetzung nach der Wasserlagerung an.

Tabelle I

Beispiel	Epoxid/ Menge in %	Metallsalz/ Menge in %	Grenzviskosität $[\eta]$ der Polyesterzusammensetzung		
			vor der Wasserlagerung	nach Hydrolyse (168 h/90°C)	Rest-Viskosität (%)
1	BPG*/1.0	CaO/1	0,82	0,67	82
2	BPG*/1.0	Xonotlit**/1	0,79	0,61	77
3	BPG*/0.5	Xonotlit**/1	0,79	0,63	80

\* BPG = 2-Biphenylglycidylether

\*\* Xonotlit = Calciumsilikathydrat der Fa. Schäfer-Kalk, Diez-Lahn

Vergleichsbeispiel 4: Beispiel 1 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass eine Polyesterzusammensetzung hergestellt wird, die kein Metallsalz enthält. Diese Polyesterzusammensetzung weist die in Tabelle II genannten Viskositäts- und Hydrolysenwerte auf.

Tabelle II

Vergleichsbeispiel	Epoxid/ Menge in %	Metallsalz/ Menge in %	Grenzviskosität $[\eta]$ der Polyesterzusammensetzung		
			vor der Wasserlagerung	nach Hydrolyse (168 h/90°C)	Rest-Viskosität (%)
4	BPG/2.0	-	0,84	0,48	57

Vergleichsbeispiel 5: Beispiel 1 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass eine Polyester-

zusammensetzung hergestellt wird, die kein Epoxid enthält. Diese Polyesterzusammensetzung weist die in Tabelle III genannten Viskositäts- und Hydrolysenwerte auf.

Tabelle III

Vergleichsbeispiel	Epoxid/Menge in %	Metallsalz/Menge in %	Grenzviskosität $[\eta]$ der Polyesterzusammensetzung		
			vor der Wasserlagerung	nach Hydrolyse (168 h/90°C)	Rest-Viskosität (%)
5	-	CaO/1,0	0,80	0,43	54

Aus den Vergleichsbeispielen 4 und 5 geht eindeutig hervor, dass die erfindungsgemässen Polyesterzusammensetzungen gemäss der Beispiele 1-3 eine bessere Hydrolysebeständigkeit (höhere Rest-Viskosität) besitzen.

Beispiel 6: Auf granuliertes Poly-1,4-butylenterephthalat, modifiziert mit 13 % Adipinsäure, werden 0,5 % der Epoxidverbindung BPG und 0,5 % Calciumsilikat (wasserfrei) aufgetrommelt und bei 250°C auf einem 2-Schnecken-Extruder (Werner + Pfleiderer ZSK 25) mit einer Schneckenumdrehung von 100 Umdrehungen/Minute extrudiert und anschliessend im Wasserbad stranggranuliert. Die Grenzviskosität  $[\eta]$  dieser Polyesterzusammensetzung beträgt 0,89 dl/g. Sodann wird diese Polyesterzusammensetzung 168 Stunden bei 90°C im Wasser gelagert. Nach der Wasserlagerung wird die Grenzviskosität  $[\eta]$  abermals bestimmt; sie beträgt 0,59 dl/g; Rest-Viskosität = 66 %. Wird dem granulierten Poly-1,4-butylenterephthalat weder eine Epoxidverbindung noch eine Calciumverbindung zugesetzt, aber im übrigen nach der Arbeitsweise gemäss Beispiel 6 gearbeitet, so wird nach der Wasserlagerung eine Grenzviskosität  $[\eta]$  von 0,48 dl/g (Restviskosität = 54 %) bestimmt.

Beispiel 7: Beispiel 6 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass anstelle der 0,5 % der genannten Epoxidverbindung nur 0,25 % der gleichen Epoxidverbindung und anstelle der 0,5 % Calciumsilikat 0,25 % CaO (wasserfrei) verwendet werden. Die Grenzviskosität  $[\eta]$  dieser Polyesterzusammensetzung beträgt 0,91 dl/g und nach der Wasserlagerung 0,56 dl/g. Rest-Viskosität = 63 %.

Beispiel 8: Beispiel 6 wird wiederholt mit der Ausnahme, dass anstelle des granulierten

- 10 -

Poly-1,4-butylenterephthalat modifiziert mit 13 % Adipinsäure, ein granuliertes Poly-1,4-butylenterephthalat modifiziert mit 17,5 % Sebazinsäure eingesetzt wird.

Patentansprüche:

1. Polyesterzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie
  - A) mindestens einen Copolyester,
  - B) mindestens eine Epoxidverbindung und
  - C) mindestens eine Calciumverbindung enthält.
2. Polyesterzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Calciumverbindung C) Calciumoxid, Calciumsilikat (kristallwasserhaltig oder kristallwasserfrei) oder eine Mischung aus Calciumoxid und Calciumsilikat ist.
3. Polyesterzusammensetzung gemäss der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Calciumverbindung C) in einer Menge von 0,01-5,0 Gew%, bezogen auf den Copolyester A), vorhanden ist.
4. Polyesterzusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Calciumverbindung C) in einer Menge von 0,05-2,0 Gew%, bezogen auf den Copolyester A), vorhanden ist.
5. Polyesterzusammensetzung gemäss der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Copolyester A) ein mit 1-30 Mol-% einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure modifiziertes Polyalkylenterephthalat ist.
6. Polyesterzusammensetzung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Copolyester A) ein mit 5-20 Mol-% Adipinsäure oder Sebazinsäure modifiziertes Polybutylenterephthalat ist.
7. Polyesterzusammensetzung gemäss der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidverbindung B) monofunktionell ist und in einer Menge von 0,01-5,0 Gew%, bezogen auf den Copolyester A), vorhanden ist.
8. Polyesterzusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidverbindung B) in einer Menge von 0,05-2,0 Gew%, bezogen auf den Copolyester A), vorhanden ist.
9. Polyesterzusammensetzung gemäss der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass

die Epoxidverbindung 2-Biphenylglycidylether ist.

10. Polyesterzusammensetzung gemäss der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere Zusätze enthält.

11. Polyesterzusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie  
A) als Copolyester ein mit 5-20 Mol-% Adipinsäure oder Sebazinsäure modifiziertes Polybutylenterephthalat,

B) als Epoxidverbindung, 0,5-1,5 Gew% 2-Biphenylglycidylether, bezogen auf den Copolyester A), und

C) als Calciumverbindung, 0,5-1,5 Gew% Calciumoxid oder Calciumsilikathydrat, bezogen auf den Copolyester A), enthält.

12. Verfahren zur Herstellung einer Polyesterzusammensetzung enthaltend A) mindestens einen Copolyester, B) mindestens eine Epoxidverbindung, C) mindestens eine Calciumverbindung und gegebenenfalls weitere Zusätze, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch ein Extrusionsverfahren erfolgt.

13. Verwendung der Polyesterzusammensetzung gemäss der Ansprüche 1-10 bzw. der gemäss dem Verfahren von Anspruch 11 erhaltenen Polyesterzusammensetzung zur Herstellung von Formteilen.